

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP03 / 14265



REC'D 11 FEB 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 58 968.2 ✓

Anmeldetag: 16. Dezember 2002 ✓

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme mit verringerten Mengen an Alumoxanen

IPC: C 08 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Jerofsky

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme mit verringerten Mengen an Alumoxanen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, enthaltend einen feinteiligen Träger, ein Alumoxan und das Umsetzungsprodukt einer Metallocenverbindung und einer Organometallverbindung, Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

10

Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem einheitlichen Comonomereinbau. Damit diese bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension erfolgreich eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger aufgebracht werden. Weiterhin sollten die geträgerten Katalysatoren eine hohe Produktivität aufweisen und zu Polymerisaten mit guter Morphologie führen.

15

20

Damit Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wirksam sind, ist es notwendig, diese mit weiteren, als Cokatalysatoren dienenden Verbindungen umzusetzen. Eine häufig eingesetzte Klasse von Cokatalysatoren sind Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Diese haben allerdings den Nachteil, daß sie in hohem Überschuß eingesetzt werden müssen und darüber hinaus auch teuer sind. Deshalb gibt es schon seit längerem Bestrebungen, Alumoxane zumindest teilweise durch preiswertere Verbindungen zu ersetzen, ohne dabei wesentliche Einbußen bei Produktivität und Morphologie sowie in den Polymereigenschaften hinnehmen zu müssen.

25

30

Die EP-A 287 666 beschreibt Metallocenverbindungen enthaltende Katalysatoren zur Olefinpolymerisation, die eine gute Polymerisationsaktivitäten mit verringerten Mengen an Alumoxanen aufweisen. Die Katalysatoren setzen sich zusammen aus einer Metallocenverbindung, einem anorganischen Träger, einem Alumoxan und einer Organoaluminiumverbindung, die Kohlenwasserstoffgruppen, die nicht n-Alkylgruppen sind, enthält. Bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs wird zunächst der Träger mit dem Alumoxan in Kontakt gebracht und dann das Metallocen hinzugegeben. Die Organoaluminiumverbindung wird erst bei der Polymerisation hinzugefügt.

35

Die EP-A 294 942 offenbart vorpolymerisierte Metallocenverbindungen enthaltende Katalysatoren mit verringerten Mengen an Alumoxanen, die gute Polymerisationsaktivitäten aufweisen und Po-

40

lymere mit einer guten Morphologie produzieren. Die Katalysatoren werden aus einer Organometallverbindung, einem feinteiligen Träger, einem Alumoxanen und einem Metallocen hergestellt, wobei zunächst der Träger mit der Organometallverbindung und dem Alumoxan zusammengebracht und dann das Metallocen hinzugefügt wird.

5

In der EP-A 442 725 werden Katalysatorfeststoffe beschrieben, die dadurch erhalten werden, daß zunächst ein Alumoxan durch Reaktion von Wasser mit einer Organoaluminiumverbindung auf einem teilchenförmigen Träger erzeugt wird, anschließend das Reaktionsprodukt mit einer weiteren Organoaluminiumverbindung und dann mit einer Metallocenverbindungen in Kontakt gebracht wird und danach mit dieser Zusammensetzung eine Vorpolymerisation durchgeführt wird.

10

Die EP-A 553 757 lehrt, daß in Metallocenverbindungen enthaltenden Katalysatorsystemen zur Olefinpolymerisation die erforderliche Alumoxanmenge bei vertretbarem Aktivitätsverlust reduziert werden kann, wenn das Katalysatorsystem als weiteren Cokatalysator eine Organoaluminiumverbindung enthält. Geträgerte Katalysatorsysteme können erhalten werden, wenn man den Cokatalysator, der vor der Polymerisationsreaktion mit dem Metallocen in Kontakt gebracht wird, auf einen Träger aufbringt und zu dem geträgerten Cokatalysator dann eine Lösung des Metallocens gibt.

15

Die EP-A 704 461 offenbart vorpolymerisierte Katalysatoren, die unter Verwendung von Bisindenylmetallocenen erhalten werden. Zu deren Herstellung wird zunächst ein feinteiliger Träger mit einem Alumoxan umgesetzt und anschließend eine Bisindenylmetallocen-Verbindung zugegeben. Daran anschließend wird eine Vorpolymerisation in Gegenwart einer Organoaluminiumverbindung durchgeführt.

20

In der WO 97/11775 werden geträgerte Katalysatorsysteme beschrieben, bei denen zunächst ein Träger mit einer Organometallverbindung behandelt wird und der so erhaltene inertisierte Träger dann mit dem Umsetzungsprodukt aus einem Metallocen und einem Alumoxan in Kontakt gebracht wird.

25

30

Die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatorsysteme weisen jedoch die Nachteile auf, daß häufig die Reduzierung der Menge an eingesetztem Alumoxan bzw. deren teilweiser Ersatz durch Organometallverbindungen zu doch nicht unerheblichen Einbußen bei der Produktivität und der Morphologie der gebildeten Polymere führt oder die Katalysatorsysteme nur aufwendig herzustellen sind, da eine Vorpolymerisation der Katalysatorfeststoffe und eine Reihe von Waschschritten notwendig sind.

35

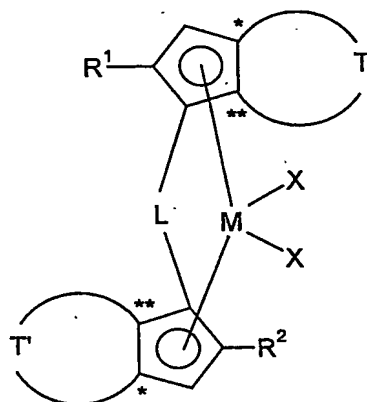
Es bestand deshalb das Bedürfnis, den genannten Nachteilen abzuweichen und Katalysatorsysteme zu finden, die trotz eines deutlich reduzierten Alumoxangehalts eine sehr gute Produktivität aufweisen, die zu Polymeren mit einer guten Morphologie führen und bei der Polymerisation in

40

den Polymerisationsreaktoren keine Beläge bilden, wobei zur ihrer Herstellung keine aufwendigen Verfahrensschritte wie eine Vorpolymerisation oder mehrfache Waschschr

5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung zur Olefinpolymerisation, enthaltend einen feinteiligen Träger, ein Alumoxan und eine Metallocenverbindung, gefunden, bei dem man

- a) den feinteiligen Träger zunächst mit dem Alumoxan zusammen bringt und anschließend
- 10 b) zu dem modifizierten Träger das Umsetzungsprodukt einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I),



(I)

20 worin

25

M Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

X gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder eine Gruppe $-R$, $-OR$, $-OSO_2CF_3$, $-OCOR$, $-SR$, $-NR_2$ oder $-PR_2$ bedeutet, wobei R für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei die beiden Reste X auch miteinander verbunden sein können,

30

35

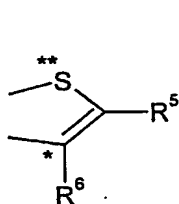
L eine zweibindige verbrückende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_1 - C_{20} -Alkyliden-, C_3 - C_{20} -Cycloalkyliden-, C_6 - C_{20} -Aryliden-, C_7 - C_{20} -Alkylaryliden- und C_7 - C_{20} -Arylalkylidenreste, die gegebenenfalls Heteroatome

40

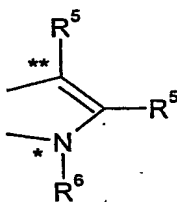
der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente enthalten können, oder eine Silylidengruppe mit bis zu 5 Siliciumatomen ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff sind oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl stehen und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten können,

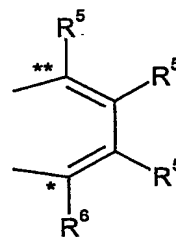
T und T' zweibindige Gruppen der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI) oder (VII) sind,



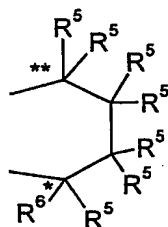
(II)



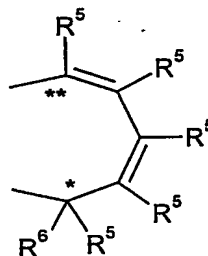
(III)



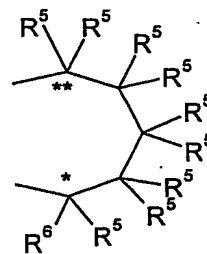
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

worin

die mit den Symbolen * und ** bezeichneten Atome jeweils mit den Atomen der Verbindung der Formel (I) verbunden sind, die mit dem selben Symbol gekennzeichnet sind, und

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen sind oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten

substituiert sein kann, C₆-C₄₀-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten können oder zwei Reste R⁵ oder R⁵ und R⁶ unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C₃-C₂₀-Rings miteinander verbunden sind,

mit mindestens einer Organometallverbindung der allgemeinen Formel (VIII)



in der

M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R⁸ und R⁹ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht, zugibt.

Weiterhin wurden Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorfeststoffe eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α-Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α-Olefine fallen. Besonders bevorzugte α-Olefine sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-1-Alkene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-

Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol.

- 5 Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

- 10 Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

15

Im ersten Schritt zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoffe wird ein feinteiliger Träger mit einem Alumoxan zusammengebracht.

20

Als Träger werden vorzugsweise organische oder anorganische, inerte Feststoffe verwendet. Insbesondere kann der Träger ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver sein.

- 25 Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO_2 oder B_2O_3 . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

30

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 50 bis 500 m^2/g und insbesondere von 200 bis 400 m^2/g und ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt von 0,5 bis 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 μm , bevorzugt von 5 bis 350 μm und insbesondere von 10 bis 100 μm .

35

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei

40

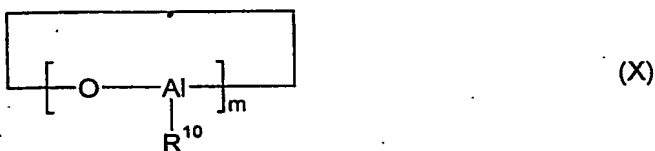
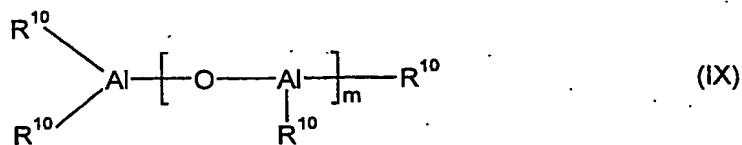
Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt. Der anorganische Träger kann auch calciniert werden, wobei dann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche eingestellt und gegebenenfalls die Struktur des Festkörpers verändert wird. Der Träger kann weiterhin chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl_4 , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH_4SiF_6 zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, ergibt entsprechend modifizierte Kieselgeloberflächen.

Weitere mögliche Trägermaterialien sind feinteilige Polymerpulver, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder aus Polystyrol. Diese sind bevorzugt funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxylgruppen, das Alumoxan fixiert werden kann. Sie sollten vorzugsweise vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- oder Trocknungsoperationen befreit werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren feinteilige Träger eingesetzt, die funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche aufweisen. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind solche, die aktiven Wasserstoff enthalten. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Silanolgruppen, Carboxylgruppen, Amidogruppen oder Imidogruppen, wobei insbesondere Hydroxylgruppen bevorzugt sind.

Als Verbindungen vom Typ der Alumoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090 beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X)



wobei

R^{10} eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und

m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) auch modifizierte Alumoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Erfindungsgemäß kann die Kontaktierung von feinteiligem Träger und Alumoxan auf beliebige Weise geschehen. Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe jedoch in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem die Trägerpartikel suspendiert sind. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Besonders bevorzugt ist Toluol.

Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -20°C bis 150°C und bevorzugt im Bereich von 0°C bis 100°C. Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden.

Das Verhältnis der eingesetzten Mengen an Träger und Alumoxan ist bevorzugt so, daß der Aluminiumgehalt des modifizierten Trägers von 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 8 und 15 Gew.-% beträgt.

- 5 Falls ein Träger mit funktionellen Gruppen eingesetzt wird, wird in der Regel eine solche Menge an Alumoxan verwendet, daß alle funktionellen Gruppen des Trägers mit dem Alumoxan reagieren können. Bevorzugt wird die Menge an Alumoxan derart gewählt, daß im wesentlichen die gesamte Menge des eingesetzten Alumoxans mit den funktionellen Gruppen des Trägers reagiert hat.

10

Das Umsetzungsprodukt von feinteiligem Träger und Alumoxan kann als solches, bevorzugt als Suspension, im anschließenden Schritt b) eingesetzt werden. In der Regel wird im Anschluß an die Kontaktierung von Träger und Alumoxan jedoch der mit Alumoxan modifizierte Träger getrocknet. Dies erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 100°C und vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 80°C im Vakuum oder bevorzugt im Stickstoffstrom. Vorzugsweise wird vor der Trocknung das Suspensionsmittel durch Filtration von dem mit Alumoxan modifizierten Träger abgetrennt. Es ist auch möglich, überschüssiges Alumoxan, das nicht über funktionelle Gruppen des Trägers an diesen gebunden ist, vor der Trocknung durch ein- bis mehrmaliges Waschen zu entfernen.

20

Das Umsetzungsprodukt von feinteiligem Träger und Alumoxan wird dann in einem zweiten Schritt mit dem Umsetzungsprodukt einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) und einer Organometallverbindung der allgemeinen Formel (VIII) zusammengebracht.

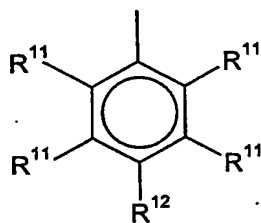
- 25 Von den Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere solche bevorzugt, bei denen M Zirkonium ist.

- Weiterhin sind Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, bei denen in den Resten X der Substituent R für C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl oder C₃-C₂₀-Cycloalkyl wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht. Bevorzugt sind auch Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I), bei denen die beiden Reste X miteinander verbunden sind und einen C₄-C₄₀-Dienylliganden, insbesondere einen 1,3-Dienylliganden, oder eine Gruppierung -OR'O-, in der der Substituent R' eine zweibindige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁-C₄₀-Alkyliden, C₆-C₄₀-Aryliden, C₇-C₄₀-Alkylaryliden und C₇-C₄₀-Arylalkyliden bedeutet, bilden. Besonders bevorzugt steht X für ein Halogenatom oder eine Gruppe -R oder -OR oder die beiden Reste X bilden eine Gruppierung -OR'O- und ganz besonders bevorzugt ist X Chlor oder Methyl.

Bevorzugte Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten als zweibindige Gruppe L einen Rest ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Silylidene $-\text{SiMe}_2-$, $-\text{SiPh}_2-$, $-\text{SiPhMe}-$ und $-\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)-$ und die Alkylidene $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

- 5 Bevorzugte Reste R^1 und R^2 der Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind lineares oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl und insbesondere eine lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl oder eine verzweigte C_3 - oder C_4 -Alkylgruppe wie iso-Propyl oder tert.-Butyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R^1 und R^2 gleich und stehen insbesondere beide für Methyl, Ethyl oder Isopropyl. In einer weiteren besonders bevor-
- 10 zugten Ausführungsform ist R^1 eine in der α -Position unverzweigte lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und insbesondere eine lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl und R^2 eine in der α -Position verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und insbesondere eine verzweigte C_3 - oder C_4 -Alkylgruppe wie iso-Propyl oder tert.-Butyl.
- 15 Bevorzugte Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten als Reste R^5 Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_3 - C_{10} -Cycloalkylgruppe und insbesondere eine lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl.

- Weiterhin sind Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, bei denen R^6 mit
- 20 einem benachbarten Rest R^5 ein cyclisches System, insbesondere einen ungesättigten 6-gliedrigen Ring, ausbildet, oder bei denen R^6 eine Arylgruppe der allgemeinen Formel (XI) ist,



(XI)

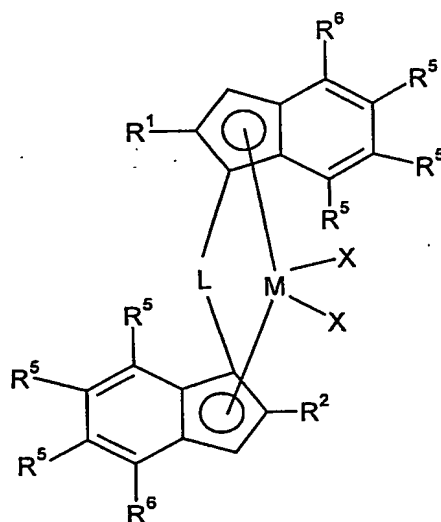
30 worin

- R^{11} gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, oder sich zwei Reste R^{11} unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können,
- 35 wobei R^{11} bevorzugt ein Wasserstoffatom ist, und
- 40

R^{12} Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann
wobei R^{12} bevorzugt eine verzweigte Alkylgruppe der Formel $-C(R^{13})_3$ ist, in der

R^{13} gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist oder sich zwei oder drei Reste R^{13} unter Bildung eines oder mehrerer Ringsysteme verbinden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist wenigstens eine der Gruppen T und T' durch einen Rest R^6 der allgemeinen Formel (XI) substituiert. Besonders bevorzugt sind dann beide Gruppen T und T' durch einen solchen Rest substituiert. Ganz besonders bevorzugt ist dann wenigstens eine der Gruppen T und T' eine Gruppe der Formel (IV), die mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (XI) substituiert ist, und die andere ist entweder durch die Formel (II) oder (IV) beschrieben und ebenfalls mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (VII) substituiert. Insbesondere weisen solche Metallocenverbindungen die nachstehenden allgemeinen Formel (XII)



(XII)

35 auf.

Besonders geeignete Metallocenverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind beispielsweise in der WO 01/48034 und der Europäischen Anmeldung Nr. 01204624.9 beschrieben.

40

Als Metallocenverbindungen der allgemeinen Formel (I) werden bevorzugt solche der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um Komplexe handelt, bei denen die beiden Gruppen T und T' ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

5

Es ist auch möglich Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen einzusetzen.

Beispiele für besonders geeignete Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I) sind

- Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
- 10 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-trifluormethylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-dimethylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,

- Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
5 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-
indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-(2-ethyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-
10 zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-(2-methyl-4-(3',5'-bis-tert. butylphenyl)-
indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-(2-methyl-4-(1'-naphthyl)indenyl)-
zirkoniumdichlorid
15 Ethylen(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-(2-methyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-indenyl)2-isopropyl 4-(1-naphthyl)-indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-1-indenyl)-
20 zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert. butylphenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl)-indenyl)-
zirkoniumdichlorid oder
sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-
30 zirkoniumverbindungen.

- Von den Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (VIII) sind solche bevorzugt, bei denen
R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl und R⁸ und R⁹ Wasserstoff, Halogen C₁-C₁₀-
Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl sind. Besonders bevorzugt ist mindestens einer der Reste R⁷, R⁸
35 oder R⁹ ein verzweigter Alkylrest mit ein bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Cycloalkylrest mit 3
bis 10 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind auch Organometallverbindungen, bei denen M¹ Lithium, Bor, Magnesium oder Aluminium und insbesondere Aluminium bedeutet.

Es können auch Mischungen verschiedener Organometallverbindungen der Formel (VIII) eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Organometallverbindungen der Formel (VIII) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Triphenylaluminium, Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Triethylaluminium, Trimethylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid und Trispentafluorphenylboran oder Mischungen davon.

10 Ganz besonders bevorzugte Organometallverbindungen der Formel (VIII) sind Triisobutylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid oder Mischungen davon.

15 Die Umsetzung von Metallocen der allgemeinen Formel (I) und Organometallverbindungen der Formel (VIII) geschieht üblicherweise in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem das Umsetzungsprodukt nach der Reaktion teilweise oder bevorzugt vollständig gelöst vorliegt. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Besonders bevorzugt sind Heptan oder Toluol oder deren Mischungen.

20 Die Zusammengabe von modifiziertem Träger und Umsetzungsprodukt von Metallocen und Organometallverbindung kann in beliebiger Weise geschehen.

25 In einer bevorzugten Vorgehensweise werden der modifizierte Träger und das Umsetzungsprodukt von Metallocen und Organometallverbindung so zusammengegeben, daß die Lösung des Umsetzungsprodukts von Metallocen und Organometallverbindung den Träger in einer gerichteten Strömung durchströmt. Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe dann in einem säulenförmigen, zylindrischen oder rohrförmigen Reaktionsgefäß mit Zu- und Ablaufvorrichtung, das mit einem Bett des Trägers gefüllt wird, durch das man die Lösung des Umsetzungsprodukts von Metallocen und Organometallverbindung laufen läßt. Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -20°C bis 150°C und bevorzugt im Bereich von 30 0°C bis 100°C. Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden. Eine solche Vorgehensweise ist aus der WO 00/05277 bekannt.

35 In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden der modifizierte Träger und das Umsetzungsprodukt von Metallocen und Organometallverbindung in Suspension bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C, bevorzugt von 10 bis 40 °C für von 30 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt von 1 bis 4 Stunden miteinander in Kontakt gebracht. Anschließend wird das Lösemittel bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 90 °C und einem Druck von 0,01 bis 100 mbar bevorzugt von 10 bis 10 mbar durch Verdampfen entfernt bis ein rieselfähiger Katalysatorfeststoff 40 vorliegt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenverbindung und das Alumoxan in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Metallocenverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1 liegt.

5

Die Organometallverbindung der Formel (VIII) wird bevorzugt in einer solchen Menge verwendet, daß das molare Verhältnis von M^1 aus Formel (VIII) zu dem Übergangsmetall aus der Metallocenverbindung von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

- 10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren nach der Umsetzung von modifiziertem Träger und Umsetzungsprodukt von Metallocen und Organometallverbindung erhaltene Reaktionsmischung wird üblicherweise weiter aufgearbeitet, vorzugsweise durch Trocknen des Feststoffs. Bei Vorliegen einer Suspension kann der Feststoff vorher zusätzlich, beispielsweise durch Filtration, von der flüssigen Phase abgetrennt werden. Die Trocknung erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Bevorzugt wird bei der Trocknung ein Vakuum angelegt. Der Restlösemittelgehalt des Feststoffs nach der Trocknung sollte vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% betragen. Der getrocknete Katalysatorfeststoff kann als solcher oder resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden, wobei als Suspensionsmittel bei der Resuspendierung bevorzugt aliphatische Lösemittel wie Heptan oder Isododecan oder hochsiedende Kohlenwasserstoffe wie Weißöl zum Einsatz kommen.
- 15
- 20

- Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.
- 25

- Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Organoübergangsmetallverbindung A) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.
- 30

- Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, die die erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoffe enthalten, werden insbesondere zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt. Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenver-
- 35
- 40

fahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösemittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

- 5 Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.
- 10

- Die erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoffe weisen den Vorteil auf, daß sie trotz eines deutlich reduzierten Alumoxangehalts eine sehr gute Produktivität besitzen und zu Polymeren mit einer guten Morphologie führen sowie bei der Polymerisation in den Polymerisationsreaktoren keine Beläge bilden. Ihre Herstellung ist ohne aufwendige Verfahrensschritte wie eine Vorpolymerisation oder mehrfache Waschschr
- 15

Beispiele

20

Beispiel 1

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

- 25 8 g eines 8 Stunden bei 180°C und 1 mbar getrockneten Kieselgels (XPO 2107 der Fa. Grace) wurden in 65 ml Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Zu dieser Suspension gab man innerhalb von 30 min 14,7 ml eine 4,75 molare Lösung von Methylalumoxan (MAO; entsprechend 8,7 mmol Al/g SiO₂) in Toluol und ließ zwei Stunden rühren. Danach wurde abfiltriert und bis zur Riesel

30

- Das mit MAO vorbehandelte Kieselgel wurde in einer inertisierten Schlenkfritte vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 230 mg rac-Dimethylsilandiylobis(2-methyl-4,5-benzindenyl)-zirkoniumdichlorid in 12 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan (entsprechend 3,0 mmol Al/g SiO₂) und 33 ml Toluol gelöst. Nach zweistündigem Nachrühren wurde das
- 35 in der Schlenkfritte vorgelegte vorbehandelte Kieselgel sorgfältig mit der Lösung überschichtet. Nach 15 min war die überstehende Lösung abgelaufen. Der Ablaufhahn wurde geschlossen und das Kieselgel gründlich umgerührt. Nach 1 Stunde wurde die Restlösung mit Stickstoff abgepreßt und der Katalysator im Stickstoff-Wirbelstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt 13,2 g eines leuchtend gelben, frei fließenden Pulvers.

40

b) Polymerisation im 1 l-Autoklaven

In einem trockenen, Stickstoff-gespülten 1 l-Autoklaven wurden 4 mmol Triisobutylaluminium (2 ml einer 2 molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Es wurden 350 g flüssiges Propylen zudosiert und anschließend 50 mg des in Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs über eine Schlei-
5 se mit Stickstoff eingeschossen, der Autoklav auf 65°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 205 g pulverförmiges Polypropylen mit guter Morphologie erhalten (Produktivität: 4100 g
10 PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

c) Polymerisation im 10 l-Autoklaven

15 In einen trockenen, Stickstoff-gespülten 10 l-Autoklaven wurden 10 ml Triisobutylaluminium (2 molare Lösung in Heptan) im Stickstoffgegenstrom eingefüllt. Anschließend wurden 410 mg des in Beispiel 1a) hergestellten Katalysatorfeststoffs und 7 l flüssiges Propylen zugegeben und es wurde ca. 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Autoklav auf 65°C
20 aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 1,5 Stunden wurde die Polymerisation durch Entfernen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2540 g pulverförmiges Polypropylen mit guter Morphologie erhalten (Produktivität: 6200 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autokla-
ven zeigte keine Beläge oder Brocken.

25 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs nur 8,8 ml der 4,75 molaren Lösung von MAO in Toluol (entsprechend 5,2 mmol Al/g SiO₂) eingesetzt und zur Herstellung der Lösung des Metallocens wurden 18 ml der 2 molaren Lösung von Triiso-
30 butylaluminium in Heptan (entsprechend 4,5 mmol Al/g SiO₂) verwendet. Man erhielt 13,2 g eines leuchtend gelben, frei fließenden Pulvers.

Bei der Polymerisation im 1 l-Autoklaven wurden 45 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt. Die Produktivität betrug 3900 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge
35 oder Brocken.

Bei der Polymerisation im 10 l-Autoklaven wurden 500 mg Katalysatorfeststoff eingesetzt. Die Produktivität betrug 5500 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden zur Herstellung der Lösung des Metallocens anstelle der 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan 8 ml einer 2 molaren Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan (entsprechend 2 mmol Al/g SiO₂) verwendet. Man erhielt 12,8 g eines leuchtend gelben, frei fließenden Pulvers.

Die Polymerisation erfolgte ausschließlich im 1 l-Autoklaven, wobei 65 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt wurden. Die Produktivität betrug 3950 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 4

8 g des in Beispiel 1 verwendeten, getrockneten Kieselgels wurden in 65 ml Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Zu dieser Suspension gab man innerhalb von 30 min 14,7 ml eine 4,75 molare Lösung von MAO (entsprechend 8,7 mmol Al/g SiO₂) in Toluol, wobei die Innentemperatur 30°C nicht überstieg. Nach zwei Stunden Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und bis zur Rieselfähigkeit im Stickstoffstrom getrocknet.

Der so vorbehandelte Träger wurde in einen inertisierten Kolben überführt. Dazu wurde eine Lösung von 230 mg rac-Dimethylsilandiylobis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, 20 ml Toluol, 18 ml einer 1 molaren Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan (entsprechend 2,25 mmol Al/g SiO₂) sowie 3 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan (entsprechend 0,75 mmol Al/g SiO₂) gegeben und zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel sowie überschüssiges Aluminiumalkyl bei 80°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhielt 15,4 g eines leuchtend gelben, frei fließenden Pulvers.

Die Polymerisation erfolgte wie in Beispiel 1. Bei der Polymerisation im 1 l-Autoklaven wurden 35 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt. Die Produktivität betrug 4700 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Bei der Polymerisation im 10 l-Autoklaven wurden 350 mg Katalysatorfeststoff eingesetzt. Die Produktivität betrug 8900 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

35

Beispiel 5

8 g in Beispiel 1 verwendeten, getrockneten Kieselgels wurden in 65 ml Toluol unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Zu dieser Suspension gab man innerhalb von 30 min 14,7 ml eine 4,75 molare Lösung von MAO (entsprechend 8,7 mmol Al/g SiO₂) in Toluol, wobei die Innen-

temperatur 30°C nicht überstieg. Nach zwei Stunden Rühren gab man eine Lösung von 230 mg rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, 20 ml Toluol, 18 ml einer 1 molaren Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan (entsprechend 2,25 mmol Al/g SiO₂) sowie 3 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan (entsprechend 0,75 mmol Al/g SiO₂) hinzu und rührte weitere zwei Stunden. Anschließend wurde das Lösemittel sowie überschüssiges Aluminiumalkyl bei 80°C im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhielt 15,4 g eines leuchtend gelben, frei fließenden Pulvers.

Die Polymerisation erfolgte wie in Beispiel 1. Bei der Polymerisation im 1 l-Autoklaven wurden 40 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt. Die Produktivität betrug 4500 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Bei der Polymerisation im 10 l-Autoklaven wurden 360 mg Katalysatorfeststoff eingesetzt. Die Produktivität betrug 7200 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Vergleichsbeispiel A

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden zur Herstellung der Lösung des Metallocens anstelle der 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan 9,4 ml einer 4,75 molaren Lösung von MAO in Toluol (entsprechend 5,6 mmol Al/g SiO₂) verwendet. Man erhielt 15,0 g eines leuchtend orangen, frei fließenden Pulvers.

Bei der Polymerisation im 1 l-Autoklaven wurden 55 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt. Die Produktivität betrug 4200 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Bei der Polymerisation im 10 l-Autoklaven wurden 400 mg Katalysatorfeststoff eingesetzt. Die Produktivität betrug 5500 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Vergleichsbeispiel B

8 g des in Beispiel 1 verwendeten, getrockneten Kieselgels wurden in 65 ml Heptan suspendiert. Zu dieser Suspension gab man unter Rühren innerhalb von 30 min 32 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan, wobei die Innentemperatur 30°C nicht überstieg. Nach zwei Stunden Rühren wurde der Feststoff abfiltriert, 3 mal mit je 50 ml Toluol gewaschen und bis zur Rieselfähigkeit im Stickstoffstrom getrocknet.

Die weitere Herstellung des Katalysatorfeststoffs erfolgte wie in Beispiel 1 mit dem oben hergestellten, mit Triisobutylaluminium vorbehandelten Kieselgel, es wurden jedoch anstelle der 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan 16,8 ml einer 4,75 molaren Lösung von MAO in Toluol (entsprechend 10,0 mmol Al/g SiO₂) verwendet. Man erhielt 12,0 g eines leuchtend orangen, frei fließenden Pulvers.

Die Polymerisation erfolgte ausschließlich im 1 l-Autoklaven, wobei 79 mg des Katalysatorfeststoffs eingesetzt wurden. Die Produktivität betrug 1700 g PP/g Katalysator. Die Inspektion des Autoklaven zeigte starke Beläge an Wand und Rührer sowie Brocken im Polypropylenpulver.

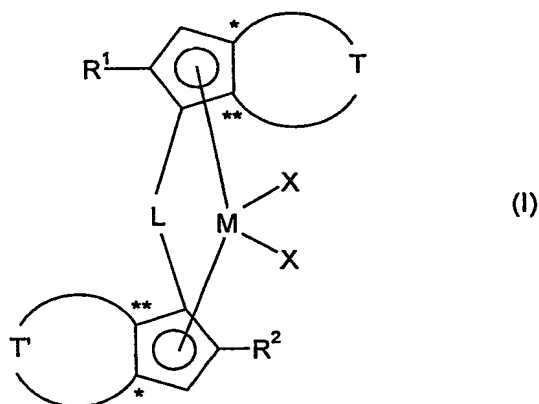
Bei allen Beispielen und Vergleichsbeispielen erfolgte eine Polymerisation im 1 l-Autoklaven und häufig auch eine im 10 l-Autoklaven. Während sich mit der Polymerisation im 1 l-Autoklaven zunächst grundsätzliche Aussagen über die Morphologie der herstellbaren Polymerisate und eine grobe Beurteilung der Produktivität erreichen läßt, erlaubt die Polymerisation im 10 l-Autoklaven insbesondere für Katalysatorfeststoffe mit einer relativ hohen Produktivität eine deutliche Differenzierung zwischen den einzelnen Katalysatorfeststoffen.

Die Resultate zeigen, dass die erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoffe trotz der Reduzierung der MAO-Menge bei guter Morphologie der erhalten Polymerisate eine verbesserte Produktivität aufweisen bzw. bei gleicher Produktivität eine deutliche Reduzierung der einzusetzenden Menge an MAO erlauben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, enthaltend einen feinteiligen Träger, ein Alumoxan und eine Metallocenverbindung, bei dem man

- a) den feinteiligen Träger zunächst mit dem Alumoxan zusammen bringt und anschließend
- b) zu dem modifizierten Träger das Umsetzungsprodukt einer Metallocenverbindung der allgemeinen Formel (I),



worin

M Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

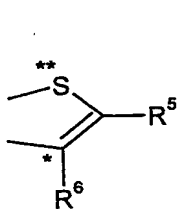
X gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder eine Gruppe $-R$, $-OR$, $-OSO_2CF_3$, $-OCOR$, $-SR$, $-NR_2$ oder $-PR_2$ bedeutet, wobei R für lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei die beiden Reste X auch miteinander verbunden sein können,

L eine zweibindige verbrückende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁-C₂₀-Alkyliden-, C₃-C₂₀-Cycloalkyliden-, C₆-C₂₀-Aryliden-, C₇-C₂₀-Alkylaryliden- und C₇-C₂₀-Arylalkylidenreste, die gegebenenfalls Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente

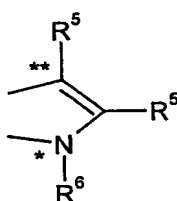
enthalten können, oder eine Silylidengruppe mit bis zu 5 Siliciumatomen ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff sind oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl stehen und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten können,

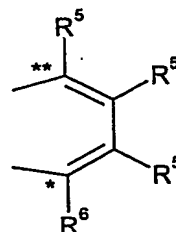
T und T' zweibindige Gruppen der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI) oder (VII) sind,



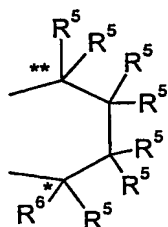
(II)



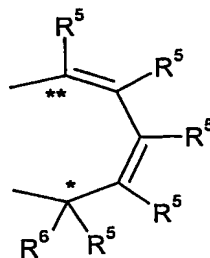
(III)



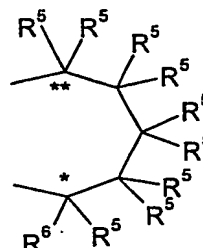
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

worin

die mit den Symbolen * und ** bezeichneten Atome jeweils mit den Atomen der Verbindung der Formel (I) verbunden sind, die mit dem selben Symbol gekennzeichnet sind, und

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen sind oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder

C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₄₀-Aryl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten können oder zwei Reste R⁵ oder R⁵ und R⁶ unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C₃-C₂₀-Rings miteinander verbunden sind,

mit mindestens einer Organometallverbindung der allgemeinen Formel (VIII)



in der

- M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems bedeutet,
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- R⁸ und R⁹ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- r eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und
- s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M³ entspricht, zugibt.

2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, bei dem man als Träger einen solchen mit funktionellen Gruppen einsetzt und den Träger und die Menge an Alumoxan derart wählt, daß im wesentlichen die gesamte Menge des eingesetzten Alumoxans mit den funktionellen Gruppen des Trägers reagiert hat.
3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man als Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (VIII)

solche mit mindestens einem verzweigten Alkylrest mit ein bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen einsetzt.

- 5 4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 3, bei dem man als Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (VIII) Triisobutylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid oder Mischungen der beiden Verbindungen einsetzt.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei dem man die Schritte a) und b) jeweils in Suspension durchführt und nach Schritt b) das Suspensionsmittel durch Verdampfen entfernt.
- 15 6. Katalysatorfeststoff, erhältlich durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5.
7. Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend einen Katalysatorfeststoff nach Anspruch 6.
- 20 8. Verwendung eines nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Katalysatorfeststoffs zur Polymerisation von Olefinen.
9. Verwendung eines Katalysatorsystem nach Anspruch 7 zur Polymerisation von Olefinen.
- 25 10. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, wobei man ein Katalysatorsystem nach Anspruch 7 einsetzt.

30

35

40

Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme mit verringerten Mengen an Alumoxanen

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, enthaltend einen feinteiligen Träger, ein Alumoxan und eine Metallocenverbindung, bei dem man

- 10 a) den feinteiligen Träger zunächst mit dem Alumoxan zusammen bringt und anschließend
- b) zu dem modifizierten Träger das Umsetzungsprodukt einer Metallocenverbindung mit mindestens einer Organometallverbindung zugibt,

15

Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

20

25

30

35

40